

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年12月21日 (21.12.2000)

PCT

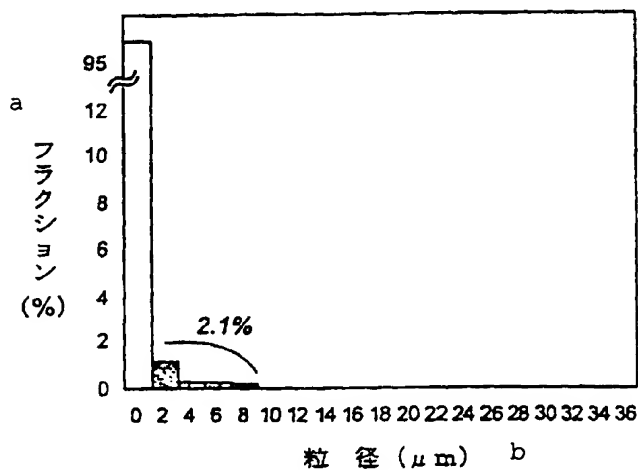
(10) 国際公開番号  
WO 00/77087 A1

- (51) 国際特許分類: C08K 9/04, C08L 101/00, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).  
C08G 65/04, 65/329, C08L 21/00, 91/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03643 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2000年6月5日 (05.06.2000) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮永清一 (MIYANAGA, Seiichi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/169297 1999年6月16日 (16.06.1999) JP (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

[続葉有]

(54) Title: SURFACE MODIFIER

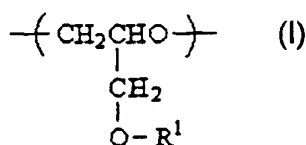
(54) 発明の名称: 表面改質剤



(57) Abstract: A surface modifier for inorganic solids which greatly and efficiently improves the affinity of an inorganic solid for a medium even when used in a small amount and which gives a composition not adversely influenced by the inorganic solid even when the solid is contained in a large amount. The surface modifier comprises a polyether having monomer units represented by general formula (I). Also provided are: an inorganic solid whose surface has been coated at least partly with the surface modifier; and a composition which contains the surface modifier and an inorganic solid. (In the formula, R<sup>1</sup> represents hydrogen, C<sub>1-50</sub> hydrocarbon or fluoroalkyl group, C<sub>6-50</sub> fluoroaryl, Si<sub>1-50</sub> siloxysilylpropyl, etc.).

a...FRACTION (%)

b...PARTICLE DIAMETER (μm)



[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

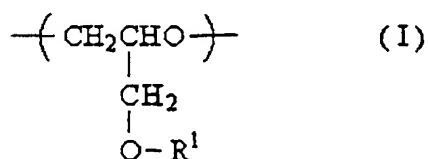
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明は、少量で効率よく、無機固体と媒質との親和性を大幅に向上させ、多量に無機固体を配合しても悪影響がない組成物が得られる、無機固体の表面改質剤を提供する。即ち、本発明は、一般式 (I) で表される重合単位を有するポリエーテルからなる無機固体の表面改質剤、及びこの表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体、並びにこの表面改質剤と無機固体とを含有する組成物を提供する。



[式中、R<sup>1</sup>は水素原子、C<sub>1-50</sub>の炭化水素基あるいはフルオロアルキル基、C<sub>6-50</sub>のフルオロアリール基、Si<sub>1-50</sub>のシロキシシリルプロピル基等を示す。)

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 21 日 (21.12.2000)

PCT

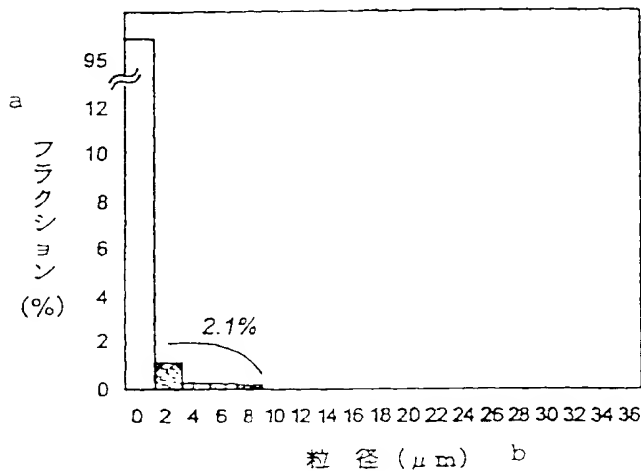
(10) 国際公開番号  
WO 00/77087 A1

- (51) 国際特許分類: C08K 9/04, C08L 101/00, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).  
C08G 65/04, 65/329, C08L 21/00, 91/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03643 (72) 発明者; および  
(22) 国際出願日: 2000 年 6 月 5 日 (05.06.2000) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮永 清一 (MIYANAGA, Seiichi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/169297 1999 年 6 月 16 日 (16.06.1999) JP (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

[続葉有]

(54) Title: SURFACE MODIFIER

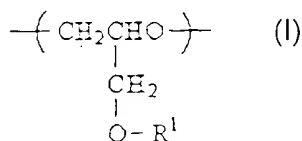
(54) 発明の名称: 表面改質剤



(57) Abstract: A surface modifier for inorganic solids which greatly and efficiently improves the affinity of an inorganic solid for a medium even when used in a small amount and which gives a composition not adversely influenced by the inorganic solid even when the solid is contained in a large amount. The surface modifier comprises a polyether having monomer units represented by general formula (I). Also provided are: an inorganic solid whose surface has been coated at least partly with the surface modifier; and a composition which contains the surface modifier and an inorganic solid. (In the formula, R<sup>1</sup> represents hydrogen, C<sub>1-50</sub> hydrocarbon or fluoroalkyl group, C<sub>6-50</sub> fluoroaryl, Si<sub>1-50</sub> siloxysilylpropyl, etc.).

a...FRACTION (%)

b...PARTICLE DIAMETER (μm)



[続葉有]

WO 00/77087 A1

## 明細書

### 表面改質剤

#### 技術分野

本発明は、無機固体を各種媒質に分散させるために有用な表面改質剤、及び表面改質された無機固体、並びにこれを含有する、合成樹脂分野等に有用な組成物に関する。

#### 背景技術

シリカ、酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、導電性金属粉、ガラスファイバー、カーボンファイバー、粘土鉱物、顔料（金属酸化物やレーキ）等の無機固体が種々の目的のために、合成樹脂組成物、ワックス組成物又は液体組成物の配合物として、あるいはそれ自身が機能性粉体（例えば化粧料用粉体）として用いられている。この場合、無機固体の表面特性が各種組成物又は機能性粉体の物性に大きく影響し、しばしば意図した機能の実現を著しく抑制する。

例えば、合成樹脂組成物や液体組成物において、無機固体表面の有機親和性の欠如が媒質（以下、組成物において連続相を形成するものを媒質という）との界面剥離や無機固体の凝集をもたらし、作業性が大幅に低下するだけでなく、これが、材料強度の大幅低下や脆弱化、色相悪化、不導体化、顔料の沈降分離といった致命的な問題の原因となる。また、機能性粉体において、凝集体の生成、帯電特性や流動性の低下、きしみ感等の不快な感触の発現等を引き起こす。これらの問題は無機固体を多量に使用した場合や微細な無機固体を使用した場合のように媒質と無機固体の界面の総面積が大きくなる場合に特に顕著となり、無機固体の

より有効な利用を大幅に制限する。

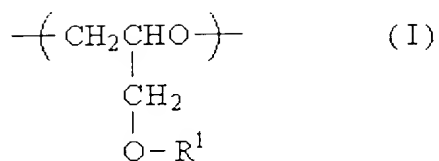
このような問題を緩和するために、各種の表面改質剤が用いられてきた。例えばシランカップリング剤は極めて高価である上、これにより表面処理された無機固体表面の有機親和性は十分なものではなかった。さらに、シランカップリング剤が有効に働くのはその官能基の特性上、シリカ、ガラスファイバー、アルミナ等の無機固体に限定され、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラック、グラファイト等、反応性に欠けるものには全く機能しないという重大な欠点を有していた。

その他の安価な無機固体の表面改質剤として、アニオン、カチオン又はノニオン性の低分子界面活性剤や脂肪酸が用いられることがあるが、これらの無機固体表面の被覆力は極めて弱く、表面改質剤として極めて限定的な領域でしか使用することができなかった。

## 発明の開示

本発明の課題は、幅広い各種無機固体について、少量で効率よく、無機固体と媒質との親和性を大幅に向上させ、その結果、多量に無機固体を配合しても悪影響がない組成物が得られる、無機固体の表面改質剤を提供することである。また、本発明の課題は、このような表面改質剤で表面処理された無機固体及びこれを含有する組成物を提供することである。

本発明は、一般式（I）で表される重合単位（以下、重合単位（I）という）を有するポリエーテルからなる無機固体の表面改質剤（以下、本発明の表面改質剤という）、及び本発明の表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体、並びに本発明の表面改質剤と無機固体とを含有する合成樹脂、ゴム、ワックス、液体又は難燃性樹脂等の組成物を提供する。



〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子を示すか、置換基を有していてもよい、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～50のフルオロアリール基を示すか、珪素原子数1～50のシロキシシリルプロピル基を示すか、又は $-(\text{AO})_m-\text{R}^2$ で表される基を示す。

ここで $\text{R}^2$ は置換基を有していてもよい、炭素数1～42の炭化水素基、炭素数1～42のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～42のフルオロアリール基を示すか、又は珪素原子数1～40のシロキシシリルプロピル基を示し、Aは炭素数2～3のアルキレン基、 $m$ は1～100の数を示し、 $m$ 個のAは同一でも異なってもよい。〕

本発明の表面改質剤は、無機固体の表面に吸着することによりその表面の有機親和性を向上させるものである。

更に、本発明は、上記に定義したポリエーテルにより無機固体を処理し、それを媒体に分散する方法及び該ポリエーテルで無機固体の表面処理して表面を改質する方法を提供する。

また、本発明は、上記に定義したポリエーテルと無機固体を媒体に分散することに用いる用途、及び該ポリエーテルを、無機固体の表面を改質することに、用いる用途を提供する。

好ましくは、前記媒体が合成樹脂、ゴム、ワックス、難燃性樹脂組成物又は液体である。

発明の実施をするための形態

## 〔１〕無機固体

本発明における無機固体の種類や形態に制限はない。例えば、（イ）シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化フェライト、コバルト変性酸化鉄、マグネタイト、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、酸化インジウム－酸化スズ（ITO）、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の金属酸化物、（ロ）水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、（ハ）炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸バリウム、塩化ナトリウム、チタン酸カリウム、タルク等のその他金属塩、（ニ）ボロンニトリド、アルミニウムニトリド、チタンニトリド、シリコンカーバイド等の非酸化物系セラミックス類、（ホ） $\alpha$ -Fe粉、銀粉、銅粉、珪素粉等の金属粉、（ヘ）カーボンブラック、グラファイト、カーボンウィスカー等の炭素材、（ト）マイカ、スメクタイト（モンモリロナイト等）、セリサイト等の粘土鉱物、（チ）ガラスファイバー、カーボンファイバー等の無機繊維材、（リ）ベンガラ、鉛白、黄鉛、紺青、チタン白等の無機顔料、（ヌ）フタロシアニンブルー、染色レーキ等の金属イオン含有有機顔料（本発明において、金属イオンを含有していれば、有機顔料も本発明の無機固体とする。）等が使用できる。これらの無機固体の２種以上を混合して用いてもよい。

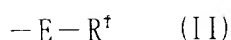
また、形態として、粒子状でも繊維状でもよい。粒子状である場合、その平均粒径は0.8nm～1mmが好ましく、さらに好ましくは3nm～300 $\mu$ mであり、さらに好ましくは5nm～10 $\mu$ mである。繊維状である場合、その断面の平均直径は0.8nm～1mmが好ましく、さらに好ましくは3nm～300 $\mu$ mであり、さらに好ましくは5nm～10 $\mu$ mである。

## 〔２〕表面改質剤

重合単位（I）において、 $\text{R}^1$ が炭化水素基である場合、好ましい例として、炭

素数 1～42のアルキル基もしくはアルケニル基、炭素数 6～42のアリール基、又は炭素数 7～43のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基が挙げられる。さらに好ましい例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、フェニル基、ノニルフェニル基等が挙げられる。

R<sup>1</sup>がフルオロアルキル基である場合、好ましい例として、炭素数 1～22のパーフルオロアルキル基又は $\omega$ H-パーフルオロアルキル基、もしくは次式 (II) で表されるフルオロアルキル基が挙げられる。



〔式中、E は炭素数 1～3 のアルキレン基、R<sup>f</sup>は炭素数 1～22のパーフルオロアルキル基又は $\omega$ H-パーフルオロアルキル基を示す。〕

これらのうち、さらに好ましい例として、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロ-3-メチルブチル基、4H-オクタフルオロブチル基、6H-ドデカフルオロヘキシル基、8H-ヘキサデカフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル基、1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロオクチル基、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル基、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル基、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル基、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニル基等が挙げられる。

R<sup>1</sup>がフルオロアリール基である場合、好ましい例として、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

R<sup>1</sup>がシロキシシリルプロピル基である場合、好ましい例として、珪素原子数 1～30、特に 1～20の直鎖又は分岐鎖のシロキシシリルプロピル基が挙げられる。これらシロキシシリルプロピル基の珪素原子に結合するアルキル置換基は同一又

は異なってもよく、メチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等が挙げられる。

重合単位 (I) において、 $R^1$ は置換基を有していてもよいが、その置換基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基（炭素数 1～30）、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アミド基（炭素数 1～18）、トリアルキル（アルキル基の炭素数 1～30）アンモニウム基、ジアルキル（アルキル基の炭素数 1～30）アンモニウム基、アルキル（アルキル基の炭素数 1～30）アンモニウム基、アンモニウム基、メチルエステル基、エチルエステル基、カルボキシ基、アシル基（炭素数 1～18）、シリル基又はシロキシ基（以下、「本発明の置換基」という）等が挙げられる。

$R^1$ が  $-(AO)_m-R^2$  で表される基である場合において、 $R^2$ が炭化水素基であるとき、好ましい例として、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、フェニル基、ノニルフェニル基等が例示される。

$R^2$ がフルオロアルキル基であるとき、好ましい例として、上記式 (II) で表されるフルオロアルキル基が挙げられる。これらのうちさらに好ましい例として、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ノナフルオロヘキシル基、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチル基、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ヘプタデカフルオロデシル基、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル基、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロヘプチル基、1 H, 1 H, 9 H-ヘキサデカフルオロノニル基等が挙げられる。

$R^2$ がフルオロアリール基であるとき、好ましい例として、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

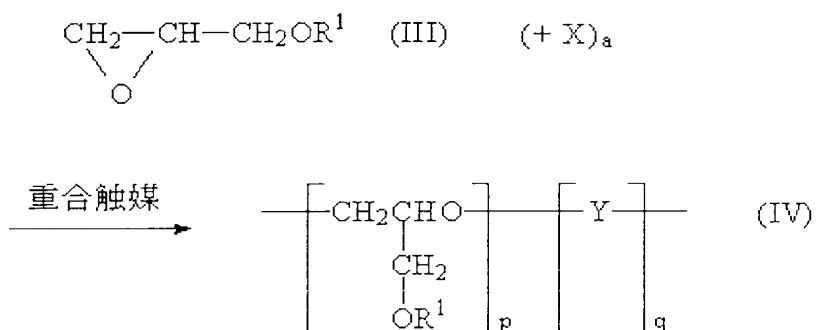
$R^2$ がシロキシシリルプロピル基であるとき、好ましい例として、珪素原子数 1

～20のシロキシシリルプロピル基が挙げられる。これらシロキシシリルプロピル基の珪素原子に結合するアルキル置換基は、同一又は異なってもよく、メチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等が挙げられる。

R<sup>2</sup>は置換基を有していてもよいが、その置換基として「本発明の置換基」が挙げられる。

また、A として、エチレン基又はプロピレン基が例示され、mは好ましくは1～50、さらに好ましくは5～10である。

本発明の表面改質剤は、式(III)のエポキシ化合物を重合するか他のモノマーと重合して得られる。即ち、一般式(IV)で表され、次の方法にて得られる。



〔式中、

R<sup>1</sup>：前記の意味を示す。

X：置換エポキシド(III)と共重合し得るその他モノマーを示す。

Y：モノマーX由来の重合単位を示す。

a：0又は1の数を示す。

p, q：それぞれの重合単位の繰返し数を示す。但し、a=0の場合、q=0であり、a≠0の場合、q≠0である。この場合においてpは、好ましくは5～2,000,000、より好ましくは5～1,000,000、特に好ましくは10～100,000であ

る。q は好ましくは 1 ～ 100,000 である。]

本発明の表面改質剤 (IV) において、R<sup>1</sup> は複数の種類であってもよいが、その場合、ポリエーテル主鎖におけるそれらの配列様式は、ブロック、交互、ランダム of 何れであってもよい。また、表面改質剤 (IV) が重合単位 Y を有する場合、配列様式はブロック、交互、ランダム of 何れであってもよい。

モノマー X として、エチレンオキシド、置換エポキシド (III) 以外の置換エポキシド、又はエポキシド以外のアニオン重合性モノマーが例示される。好ましい例として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、炭素数 4 ～ 22 のアルキレンオキシド、3-パーフルオロアルキル-1, 2-エポキシプロパン、4 又は 6 又は 7 員環ラクトン類、5 又は 6 員環カーボネート類、ラクタム類、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、メチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類、スチレン、ブタジエン、イソプレン、炭素数 5 ～ 22 の末端オレフィン等が例示される。

### 〔3〕表面改質剤で表面被覆された無機固体

本発明の表面改質剤で表面の一部又は全てを被覆することによって、表面の有機親和性の改善された無機固体を得ることができる。被覆方法は、湿式混合法、乾式混合法の何れであってもよい。また、本発明の表面改質剤が常温 (例えば、25℃) で液状であるか又は加温により融解して液状となる場合、この融解状態で無機固体と混合してもよい。

本発明の表面改質剤で無機固体表面を被覆する場合の表面改質剤の使用量は、無機固体の比表面積、即ち平均粒径や多孔度等に依存するが、無機固体 100 重量部に対し、本発明の表面改質剤 0.001 ～ 300 重量部が好ましく、さらに好ましくは 0.05 ～ 100 重量部である。

ここで、本発明の表面改質剤は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用して

もよい。また、公知の表面改質剤、分散剤、界面活性剤、カップリング剤等を併用できる。

#### 〔４〕無機固体含有組成物

本発明の無機固体含有組成物を構成する媒質は、有機物であれば何でもよい。本発明の組成物を得る場合、無機固体を表面改質した後、媒質と混合してもよいし、媒質と表面改質剤との混合物に無機固体を混合してもよいし、媒質と無機固体の混合物に表面改質剤を混合してもよい。本発明の表面改質剤の使用量は〔３〕項で述べた通りである。

##### (4-1) 合成樹脂組成物

合成樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ABS樹脂、AES樹脂、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリアリルアミン、ポリフェニレンオキシド、石油樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリジメチルシリコーン、ポリジフェニルシリコーン等の熱可塑性樹脂及びそれらの誘導体、並びにそれらを含む共重合体や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、ウレア樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂及びそれらの誘導体が例示される。この場合、合成樹脂 100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01~500 重量部、更に好ましくは 0.1~300 重量部配合される。

ここで無機固体として不燃性または難燃性の粒状無機固体を用いると、樹脂組成物の実用上の機械的物性を損なうことなく、その難燃性を著しく向上させることができる。

この場合における無機固体としては、特に、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物、硼砂などの水和金属化合物、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $Sb_2O_5$  などの酸化アンチモン類、スズ酸亜鉛、硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、赤リン、粘土鉱物、カーボンブラックなどが挙げられる。これら無機固体の平均粒径は $0.001\sim 100\mu m$ が好ましく、さらに好ましくは $0.01\sim 20\mu m$ である。

上述の無機固体の他に、臭素化合物系、塩素化合物、窒素化合物系、リン化合物系のような有機系難燃剤、脂肪酸金属塩、シリコン化合物などを含有してもよい。

上記難燃性樹脂組成物における無機粒子の配合量としては、無機固体の種類、樹脂の種類、成形後の形状、求められる難燃性のレベルや樹脂物性などにより適宜決定されればよいが、樹脂100重量部に対して30～300重量部が好ましく、さらに好ましくは50～200重量部である。

難燃性樹脂組成物を得る場合の表面改質剤の使用量は、難燃性無機固体粒子100重量部に対し好ましくは0.05～30重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.2～5重量部である。

その他ここでの難燃性樹脂組成物は、滑剤、核剤、可塑剤、充填剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、発泡剤、架橋剤などの各種添加剤を含有してもよい。

#### (4-2) ゴム組成物

ゴムとして、天然ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプ

レンゴム、ニトリルブタジエングム、クロロプレングム、ウレタングム、ノルボルネングム、エピクロロヒドリングム、フッ素ゴム、シリコングムや熱可塑性エラストマー等の合成ゴムが例示される。なお、ゴム組成物を得るには、架橋操作を行う前に無機固体及び本発明の表面改質剤を混合しておくことが好ましい。

この場合、ゴム 100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01～500 重量部、更に好ましくは 0.1～300 重量部配合される。

本発明の表面改質剤は塩基性度の高い金属水酸化物をも強力に疎水化できるため、これを添加した金属水酸化物粒子含有ゴム組成物はタイヤトレッドとして極めて優れた特性を発現する。

この場合における金属水酸化物として、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等が例示でき、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムが特に好ましい。これら金属水酸化物の平均粒子径は好ましくは5 nm～10  $\mu$  m、さらに好ましくは10nm～1  $\mu$  mである。

金属水酸化物粒子を含有するタイヤトレッド用ゴム組成物における金属水酸化物粒子の配合量は、ゴム 100重量部に対し、5～150重量部が好ましいが、この他に20～100重量部のカーボンブラックを併用することが好ましい。この場合、金属水酸化物とカーボンブラックを合わせた全無機粒子量は、30～200重量部が好ましい。また、この範囲内において、シリカ、タルク、アルミナ等その他の無機粒子を含有していてもよい。なお、好ましいカーボンブラックとして、HAF、ISAF、SAF等が挙げられ、ISAF又はSAFが特に好ましい。

ここで、本発明の表面改質剤の使用量は、無機粒子（全量）100重量部に対し、好ましくは0.05～30重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部、特に好ましくは0.2～5重量部である。

タイヤトレッド用ゴムとしては、天然ゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、あるいはこれらの混合物が好ましいが、これら以外のゴムとして、ポリイソプレン、アクリロニトリルーブタジエンゴム、クロロプレンゴム等を含含有していてもよい。

その他、金属水酸化物粒子を含有するタイヤトレッド用ゴム組成物は、硫黄等の加硫剤や各種の加硫促進剤を含有していてもよい。また、老化防止剤、軟化剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、酸化防止剤、アロマティックオイルやその他の樹脂成分等、各種の添加剤を含有していてもよい。

#### (4-3) ワックス組成物

ワックスとして、常温（例えば25℃）で固体又は半固体状のワックス状のものが使用され、例えばキャンドリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木蠟、蜜蠟、ラノリン等の天然ワックスや、パラフィンワックス、マイクロワックス、ペトロラタム等の石油ワックス、ポリエチレンワックス、硬化ひまし油等が挙げられる。

この場合、ワックス 100重量部に対し、無機固体は好ましくは0.01～500 重量部、更に好ましくは 0.1～300 重量部配合される。

#### (4-4) 液体組成物

液体として、ペンタン、ヘキサン、ガソリン、トルエン、キシレン、石油エーテル等の炭化水素系溶剤や、シンナー、酢酸エチル、シクロヘキサノン、エーテル、テトラヒドロフラン等に代表されるエーテル、エステル、又はケトン系の極性溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、液状ゴム、流動パラフィン、潤滑油、ギヤーオイル、シリコーン油等が例示される。

この場合、液体 100重量部に対し、無機固体は好ましくは 0.005～300 重量部

、更に好ましくは0.05～100重量部配合される。

本発明の組成物において、媒質が脂肪族系炭化水素である場合は、 $R^1$ ないし $R^2$ として炭素数4～42の直鎖又は分岐鎖のアルキル基や、炭素数6～14のアリール基が特に好ましく、媒質が芳香族系炭化水素や、エステル基、ケトン基、アミド基ないしハロゲン置換炭化水素等の極性有機物である場合は、 $R^1$ ないし $R^2$ として炭素数6～42のアリール基や極性置換基を有した炭素数6～42の炭化水素基が特に好ましく、媒質がフッ素含有有機物の場合は、 $R^1$ ないし $R^2$ として炭素数1～22のフルオロアルキル基、フルオロアリール基が特に好ましく、媒質がシリコーンである場合は、 $R^1$ ないし $R^2$ として珪素原子数1～30のシロキシシリルプロピル基や、炭素数6～42の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が特に好ましく、媒質がプロトン溶媒ないしアルコール性有機物の場合、 $R^1$ ないし $R^2$ として炭素数1～3のアルキル基や炭素数1～10の $\omega$ -H-フルオロアルキル基が特に好ましい。

## 実施例

合成した表面改質剤の分子量はGPC分析による。測定には、ウォータース社製150C型を使用、カラムは昭和電工社製Shodex HT-806、Shodex HT-803(×2本)を用いた(130℃、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン、ポリスチレン換算分子量)。

合成樹脂組成物の動的粘弾性測定並びに熱変性温度測定には、アイティー計測制御社製DVA-225を使用した。

耐摩耗性測定は、アクロン型摩耗性試験機(上島製作所製)を用い、JIS K6264(A-2法)に準拠して行った。試験片と摩耗輪との角度は15°、加重は2749gf、回転数は75回転/分とした。

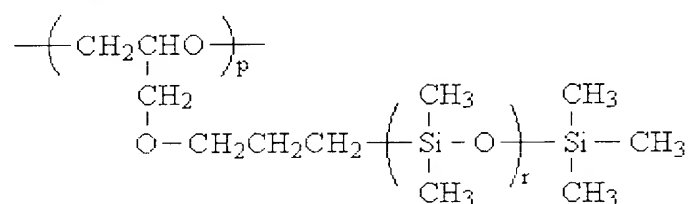
体積固有抵抗測定には、ADVANTEC社製R8340Aを使用した。測定プローブはダイアインストルメンツ社製抵抗測定プローブHRS型を改造して用いた。測定電圧は10

0V。

引張り弾性率と破断強度の測定には、ORIENTEC社製TENSILON UCT-100を使用した。

#### 合成例 1

##### 表面改質剤 ①

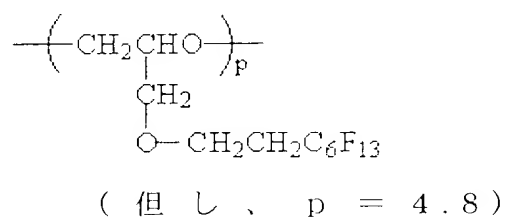


(但し、 $p \geq 28000$ 、 $r = 7.1$ )

トルエン中、シロキシシリルプロピルグリシジルエーテル（ジメチルシリコーン鎖の平均Si原子数：8.1）50 g を、サマリウムアルコキシドーメチルアルモキサン触媒 2 モル %（グリシジルエーテルに対するモル %、以下同じ）を用いて重合した（130℃、12時間）。反応液から再沈精製により、無色透明な柔軟ポリマーとして表面改質剤①を得た。本品は、側鎖にシリコーン鎖を有する改質剤である。数平均分子量（以下、 $M_n$  と略記する）は2000万以上であった。

#### 合成例 2

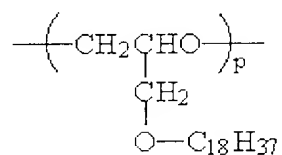
##### 表面改質剤 ②



トルエン中、（トリデカフルオロ－1，1，2，2－テトラヒドロオクチル）グリシジルエーテル50 gを、ジエチル亜鉛－グリセロール触媒4モル％を用いて重合した（150℃，12時間）。反応液から再沈精製により、白色固体として表面改質剤②を得た。本品は、側鎖にフッ素化アルキル基を有する改質剤である。Mnは2000であった。

### 合成例 3

表面改質剤 ③

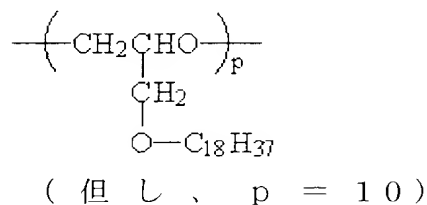


（但し、 $p = 890$ ）

シロキシシリルプロピルグリシジルエーテルの代わりにステアリルグリシジルエーテルを用い、触媒量を1モル％とした以外は合成例1と同様にして、表面改質剤③を白色固体として得た。本品は、側鎖に長鎖アルキル基を有する改質剤である。Mnは29万であった。

### 合成例 4

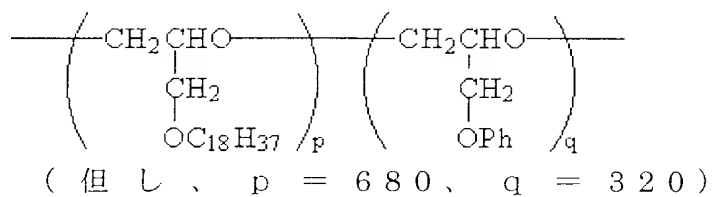
表面改質剤 ④



触媒にメチルアルモキサシ 4 モル%を用いた以外は合成例 3 と同様にして、表面改質剤④を白色固体として得た。本品は、側鎖に長鎖アルキル基を有する改質剤である。Mn は 3400 であった。

合成例 5

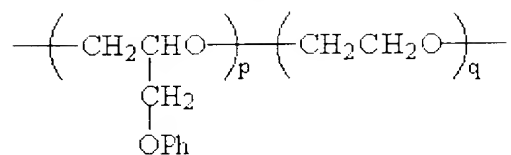
表面改質剤 ⑤



ステアリルグリシジルエーテル 50 g の代わりに、ステアリルグリシジルエーテル 40 g とフェニルグリシジルエーテル 10 g を用いた以外は合成例 3 と同様にして、表面改質剤⑤を微黄色固体として得た。本品は、側鎖に長鎖アルキル基とフェニル基を有する改質剤である。Mn は 27 万であった。

合成例 6

表面改質剤 ⑥

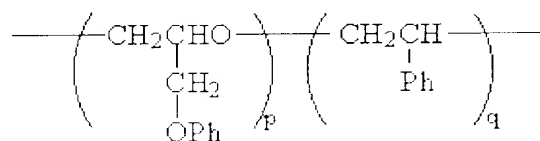


(但し、 $p = 825$ 、 $q = 370$ )

ステアリルグリシジルエーテル50 gの代わりに、フェニルグリシジルエーテル45 gとエチレンオキシド5 gを用いた以外は合成例3と同様にして、表面改質剤⑥を微黄色軟質固体として得た。本品は、側鎖の一部にフェニル基を有する改質剤である。Mnは14万であった。

合成例7

表面改質剤 ⑦



(但し、 $p = 67$ 、 $q = 18$ )

ステアリルグリシジルエーテル50 gの代わりに、フェニルグリシジルエーテル45 gとスチレン5 gを用いた以外は合成例4と同様にして、表面改質剤⑦を微黄色固体として得た。Mnは1万2000であった。

実施例1

超微粒子無水シリカ（日本アエロジル社製アエロジル200；平均粒径：12nm、BET比表面積： $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ ）500 gを、表面改質剤① 5.0 gと共に、ヘンシェルミキサーにて5分間混合し、シリコーンポリエーテルで表面改質した超微粒子シリカを得た。

### 試験例 1（粉体の感触評価）

実施例 1 で得た有機表面処理超微粒子シリカと、比較例 1 として未処理のアエロジル200 の粉体感触を、専門パネラー10名によって、以下に示す 5 段階で評価し、その平均値を表 1 に示した。

粉体感触評価基準（きしみ、ざらつき、しっとり感）

- 1：感触が悪い
- 2：感触がやや悪い
- 3：ふつう
- 4：感触がやや良い
- 5：感触が良い

表 1

感 触	実施例 1	比較例 1
きしみ	4.9	1.5
ざらつき	4.1	2.8
しっとり感	4.8	2.1

### 実施例 2

実施例 1 と同じ超微粒子無水シリカ 500 g をヘンシェルミキサーで攪拌しながら、表面改質剤②の20%ジクロロメタン溶液12.5mLを添加した。換気しながら5分間攪拌し、フッ素ポリエーテルで表面処理した超微粒子シリカを得た。

### 比較例 2

実施例 1 と同じ超微粒子無水シリカ 500 g をヘンシェルミキサーで攪拌しながら、（トリデカフルオロー 1， 1， 2， 2－テトラヒドロオクチル）トリエトキ

シシランの20%ジクロロメタン溶液12.5mLを添加した。5分間攪拌後、110℃のオーブンで4時間加熱処理し、シランカップリング処理超微粒子シリカを得た。

#### 試験例2（撥水／撥油性試験）

実施例2及び比較例2で得た有機表面処理超微粒子シリカをそれぞれ、加圧機で圧縮ペレット（φ：40mm、厚さ：5mm）とし、大気中で、水及びスクワレンの接触角を測定した。結果を表2に示す。

表2

界 面	実施例2	比較例2
水／空気	141°	102°
スクワレン／空気	92°	78°

#### 実施例3

ベンガラ（バイエル社製バイフェロックス140M）6.0gと表面改質剤③0.12gを、50gの流動パラフィンに加え、70℃で加温／攪拌後、室温まで放冷した。ベンガラ粒子は均一に微分散し、12ヶ月経過後も沈降しなかった。

#### 比較例3－1

実施例3と同じベンガラ6.0gを、50gの流動パラフィンに加え、70℃で加温／攪拌後、室温まで放冷した。ベンガラ粒子は、攪拌停止後、直ちに沈降した。

#### 比較例3－2

実施例3と同じベンガラ6.0gに、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン0.3gを含むエタノール溶液を噴霧、風乾後、120℃で1時間加熱処理し、シランカップリング処理ベンガラを得た。これを50gの流動パラフィンに加え、70℃で加温／攪拌後、室温まで放冷した。ベンガラ粒子は、攪拌停止後、2～3分で沈降

した。

### 試験例 3

実施例 3、比較例 3－1 及び 3－2 で得たベンガラー流動パラフィン組成物の発色を目視評価した。結果を表 3 に示す。また、各組成物中でのベンガラ微粒子の分散状態を、偏光顕微鏡にて観察した。実施例 3 の偏光顕微鏡写真を図 1、比較例 3－1 の偏光顕微鏡写真を図 2、比較例 3－2 の偏光顕微鏡写真を図 3 にそれぞれ示し、表 3 に分散性の結果をまとめて示した。

表 3

	実施例 3	比較例 3－1	比較例 3－2
発色評価	彩度大幅向上 明茶褐色	彩度悪し 暗茶褐色	彩度やや向上 茶褐色
ベンガラの分散性	結晶子単位で均一微分散	大凝集 ベンガラは光不透過	数粒子の凝集 10 $\mu$ m の凝集粒も残存

### 実施例 4

ポリエチレンワックス（東洋ペトロライト社製ポリワックス 655；融点：102℃）10 g と、ミリスチン酸 n－ブチル 40 g を加熱混合後放冷し、素ワックス 50 g を得た。これと、実施例 3 と同じベンガラ 6.0 g、表面改質剤④ 0.12 g を 50℃ で 10 分間ロール混練後、成形し、ベンガラーワックス組成物を得た。

### 比較例 4－1

実施例 4 記載の素ワックス 50 g と、ベンガラ 6.0 g を、60℃ で 10 分間ロール混練後、成形し、ベンガラーワックス組成物を得た。

#### 比較例 4 - 2

実施例 4 記載の素ワックス 50 g と、比較例 3 - 2 記載のシランカップリング処理ベンガラ 6.3 g を、50℃で10分間ロール混練後、成形し、ベンガラワックス組成物を得た。

#### 試験例 4

実施例 4、比較例 4 - 1、比較例 4 - 2 で得たベンガラワックス組成物の発色を目視評価した。結果を表 4 に示す。

表 4

	実施例 4	比較例 4 - 1	比較例 4 - 2
発色評価	彩度大幅向上 明茶褐色	彩度悪し 暗褐色 粒子識別可能	彩度やや向上 茶褐色

#### 実施例 5

ポリスチレン（旭化成工業社製スタイロン666）600 g、シリカ（日本シリカ社製ニップシール A Q）300 g、表面改質剤⑤ 1.5 g を、160℃のロール混練機で7分間混練し、シリカ含有ポリスチレン組成物を得た。

#### 比較例 5

表面改質剤⑤ 1.5 g の代わりに、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン 6 g を用いた以外は実施例 5 と同様にして、ポリスチレン組成物を得た。

#### 試験例 5

実施例 5 及び比較例 5 で得たポリスチレン組成物の破断面を偏光顕微鏡で観察

し、それぞれ図4及び図5に示した。無作為に抽出した同一画角の顕微鏡写真各10枚を画像解析し、シリカ凝集粒の粒径分布を調べた。実施例5の結果を図6、比較例5の結果を図7に示した。写真で識別できる粒径 $2\mu\text{m}$ 以上及び $10\mu\text{m}$ 以上のシリカ凝集粒の全シリカ量に対する割合を表5に示す。これらの結果から実施例5では比較例5に比べ粗大凝集粒の割合が大幅に低下していることがわかった。また両ポリスチレン組成物の透過型電子顕微鏡写真をそれぞれ図8及び図9に示す。実施例5のポリスチレン組成物中では、シリカが一次粒子単位で均一に微分散していた。

表5

	実施例5	比較例5
2 $\mu\text{m}$ 以上のシリカ割合 (%)	2.1	26.0
10 $\mu\text{m}$ 以上のシリカ割合 (%)	0	5.8

#### 実施例6

天然ゴム (RSS 1 号) 360 g、スチレン-ブタジエンゴム (日本ゼオン社製ニッボール #1502) 240 g、カーボンブラック (東海カーボン社製シースト300) 300 g、表面改質剤⑤0.75 gを、140℃の小型バンバリーミキサーで4分間素練り後、これを70℃のロール混練機に移し、硫黄18 g、加硫促進剤2種 (ジベンゾチアジルスルフィド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド) 各3 gを加え、さらに7分間混練した。得られたゴム組成物の一部を厚さ2 mmの板状にプレス成形した (170℃, 15分間)。

#### 比較例6

表面改質剤⑤0.75 gの代わりに、ジアルキルスルホコハク酸ソーダ (花王製ペ

レックスOT-P) 15 g を用いた以外は実施例 6 と同様にして、ゴム組成物を得た。

#### 試験例 6

実施例 6 及び比較例 6 で得たゴム組成物の動的粘弾性を測定した。50℃での弾性率と  $\tan \delta$  値を表 6 に示す。実施例 6 のゴム組成物の弾性率が高いことは、本発明の表面改質剤により同ゴム組成物中でカーボンブラックがより微細に分散していることを示す。他方で、実施例 6 のゴム組成物の  $\tan \delta$  値が小さいことは、本発明の表面改質剤が従来の分散剤より強固にカーボンブラック表面に固着し、界面でのエネルギー・ロスが非常に小さくなっていることを示している。

実施例 6 と比較例 6 のゴム組成物中の、 $2 \mu\text{m}$  以上の粗大カーボンブラック凝集粒の割合を偏光顕微鏡下で調べた結果も表 6 に示す。

表 6

	実施例 6	比較例 6
2 $\mu\text{m}$ 以上のカーボンブラック割合 (%)	0.2	13.0
弾性率 (50℃) (Pa)	$1.27 \times 10^7$	$4.48 \times 10^6$
$\tan \delta$ (50℃)	0.098	0.115

#### 実施例 7

カーボンブラック 300 g の代わりに、カーボンブラック 150 g と水酸化アルミニウム (昭和電工社製ハイジライト H-43M) 120 g を用いた以外は実施例 6 と同様にして、ゴム組成物を得た。

#### 比較例 7

表面改質剤⑤0.75 g の代わりに、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ポ

リスルフィド〔ポリスルフィド部のS数：2－8〕12gを用いた以外は実施例7と同様にして、ゴム組成物を得た。

#### 試験例7

実施例7及び比較例7で得たゴム組成物のグリップ性能（0℃でのtan δ値より）、転がり抵抗性（50℃でのtan δ値より）、並びに耐摩耗性を評価し、表7に示した。何れも比較例7のゴム組成物の値を100とする指数で表し、指数が大きいほど性能がよいことを示す。

実施例7のゴム組成物は、比較例7の組成物に比べ、高い耐摩耗性を維持しながら、極めて高いグリップ性、転がり抵抗性を示す。これは、本発明の表面改質剤がシランカップリング剤より強固に水酸化アルミニウム表面に固着し、界面でのエネルギー・ロスを非常に小さく低減しつつ、ゴムマトリックスとの親和性を高めていることを示す。

表7

	実施例7	比較例7
グリップ性	115	100
転がり抵抗性	118	100
耐摩耗性	108	100

#### 実施例8

カーボンブラック 300gの代わりに、カーボンブラック 150gと水酸化マグネシウム（協和化学工業社製キスマ5A）120gを用いた以外は実施例6と同様にしてゴム組成物を得た。

#### 比較例8

表面改質剤⑤0.75 g の代わりに、ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド〔ポリスルフィド部の S 数：２－８〕12 g を用いた以外は実施例 8 と同様にしてゴム組成物を得た。

#### 試験例 8

実施例 8 及び比較例 8 で得たゴム組成物のグリップ性能、転がり抵抗性並びに耐摩耗性を、試験例 7 と同様に評価し、比較例 8 のゴム組成物の値を 100 とする指数で、表 8 に示した。

実施例 8 のゴム組成物は、比較例 8 の組成物に比べ、高い転がり抵抗性、耐摩耗性を維持しながら、極めて高いグリップ性を示す。これは、本発明の表面改質剤がシランカップリング剤より強固に水酸化マグネシウム表面に固着し、界面でのエネルギー・ロスを非常に小さく低減しつつ、ゴムマトリックスとの親和性を高めていることを示す。

表 8

	実施例 8	比較例 8
グリップ性	112	100
転がり抵抗性	108	100
耐摩耗性	106	100

#### 実施例 9

実施例 5 と同じポリスチレン 100 g に、チューブ状グラファイト 1 ～ 5 g を加え、160 ℃で 7 分間ロール混練した。この時、チューブ状グラファイト添加量の 0.5 % 量の表面改質剤⑤をそれぞれ添加した。得られたチューブ状グラファイト含有ポリスチレン組成物を厚さ 10 mm の板状にプレス成形した（165℃、 2 分間）。

尚、チューブ状グラファイトは次のように合成した。

ブチルメタクリレートとビニルフェロセンの 9 : 1 共重合体 1 kg と、石油ピッチ 1 kg をよく混合し、窒素気流下、シリコニット管状炉で 1000℃ で熱分解した。放冷後、炉の端部内壁に析出した炭素化合物を集め、ヘキサン、次いでトルエンで十分に洗浄した。これをエタノール中、ボールミルで湿式粉碎（48 時間）した後、乾燥した。本炭素状化合物が直径 10~20nm のチューブ状グラファイトであることは、透過型電子顕微鏡で確認した。

#### 比較例 9 - 1

表面改質剤⑤の代わりに、チューブ状グラファイト使用量の 3 % 量のジアルキルスルホコハク酸ソーダ（比較例 6 と同じもの）を用いた以外は実施例 9 と同様にして、チューブ状グラファイト含有ポリスチレン組成物のプレス品を得た。

#### 比較例 9 - 2

ブランクとして、ポリスチレンのみを実施例 9 と同様の条件にてプレス成型した。

#### 試験例 9

実施例 9、比較例 9 - 1 記載の計 10 種類のポリスチレン組成物、並びに比較例 9 - 2 記載のポリスチレンの体積固有抵抗値を測定した。結果を表 9 に示す。比較例 9 - 1 記載のポリスチレン組成物では、体積固有抵抗値が  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  以下となるのに 4 g 以上のチューブ状グラファイトを添加せねばならないが、本発明の表面改質剤を含有する実施例 9 記載のポリスチレン組成物では、チューブ状グラファイト 1 g を添加するだけで体積固有抵抗値は  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーを示した。これは、電気伝導度の高いチューブ状グラファイトが、凝集することなく効率よく分散したためである。

表 9

	チューブ状グラファイト (重量部)	体積固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
実施例 9	1	$2.1 \times 10^5$
	2	$7.2 \times 10^2$
	3	$10^{-2}$ 以下
	4	$10^{-2}$ 以下
	5	$10^{-2}$ 以下
比較例 9-1	1	$10^{13}$ 以上
	2	$10^{13}$ 以上
	3	$7.8 \times 10^{12}$
	4	$4.6 \times 10^6$
	5	$3.1 \times 10^3$
比較例 9-2	0	$10^{13}$ 以上

## 実施例 10

ナイロン（宇部興産製1013B）2000 g、表面改質剤⑥ 1 g、天然精製モンモリロナイト（国峰鉱業製クニピアF）100 gを、二軸押出機を用い、260℃で2分間混練し、粘土含有ナイロン組成物を得た。粘土鉱物はナイロン樹脂中で微分散し、肉眼では粗大粒子は確認できなかった。

## 比較例 10

表面改質剤⑥を用いない以外は実施例 10と同様にして粘土含有ナイロン組成物を得た。粘土粒子はナイロン樹脂中で微分散せず、肉眼でも数十～数百 $\mu\text{m}$ の凝集粒が無数に認められた。

## 試験例 10

実施例 10 及び比較例 10 で得た粘土含有ナイロン組成物の、引張り弾性率、破断強度、熱変形温度、透明度 (500nm 光の透過率) を測定した。結果を表 10 に示す。

表 10

	実施例 10	比較例 10
引張り弾性率 (Pa)	$2.18 \times 10^9$	$1.67 \times 10^9$
破断強度 (Pa)	$1.10 \times 10^8$	$8.43 \times 10^7$
熱変形温度 (°C)	118.5	68.5
透 明 度 (500nm 光透過率, %)	87	48

#### 実施例 11

表面改質剤⑦ 0.125 g と銅フタロシアニン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガジンBlue X-3367) 2.5 g を 80°C で混合後、ポリエステル樹脂 (東洋紡社製バイロン) 50 g を加えて小型二軸押出機で 5 分間混練し、顔料分散ポリエステル組成物を得た。本組成物は透明感のある鮮青色を呈し、光学顕微鏡下で 2  $\mu$  m 以上の顔料粗大凝集粒は認められなかった。

#### 比較例 11

表面改質剤⑦を用いず、銅フタロシアニン 2.5 g とポリエステル樹脂 50 g のみを用いる以外は実施例 11 と同様にして顔料分散ポリエステル組成物を得た。本組成物は不透明な青色を呈し、光学顕微鏡下で観察すると、樹脂マトリックスは基本的に非着色で、顔料は数～数十  $\mu$  m 以上の粗大凝集粒を形成していた。

#### 実施例 12

シリコーンオイル (信越化学社製KF-96A ; 6 cs) 10 g に、表面改質剤①0.01 g

、超微粒子酸化チタン（石原産業社製TT0-55）0.5 gを加え、50℃で加温・攪拌後、さらに超音波浸とう機で15分間処理して、超微粒子酸化チタン分散シリコーン油組成物を得た。本組成物を静置したところ、12時間経過後も酸化チタン粒子は沈降せずに均一に分散していた。本組成物を偏光顕微鏡下で観察したところ、2  $\mu$ m以上の酸化チタン粗大凝集粒は認められなかった。

#### 比較例 1 2

表面改質剤①を用いず、シリコーンオイル10 gに、予めトリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル）トリエトキシシラン0.05 gで表面処理した超微粒子酸化チタン0.5 gを加える以外は実施例 1 2と同様に処理して超微粒子酸化チタン分散シリコーン油組成物を得た。本組成物を静置したところ、酸化チタン粒子は5分以内に全て沈降した。本組成物を偏光顕微鏡下で観察したところ、酸化チタンは数十  $\mu$ m以上の粗大凝集粒を形成していた。

#### 実施例 1 3

メラミン樹脂（大日本インキ社製スーパーベッカミンG-821-60）100 g、銅粉末（平均粒径：6  $\mu$ m）80 g、リノール酸 5 g、表面改質剤⑤ 0.4 gを15分間ロール混練した。これをガラス基板上に厚さ 1  $\mu$ mで塗布後、150℃に15分間保持して硬化し、銅粉末含有メラミン樹脂組成物被膜を得た。

#### 比較例 1 3

表面改質剤⑤を添加しなかった以外は実施例 1 3と同様にして、銅粉末含有メラミン樹脂組成物被膜を得た。

#### 試験例 1 1

実施例 1 3 及び比較例 1 3 で得た銅粉末含有メラミン樹脂組成物の体積固有抵抗値を測定した。結果を表 1 1 に示す。実施例 1 3 では銅粉末が凝集することなく分散しており、より高い電気伝導度を示した。

表 1 1

	実施例 1 3	比較例 1 3
体積固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$7.2 \times 10^{-5}$	$3.1 \times 10^{-2}$

#### 実施例 1 4

表面改質剤③3.0 g をクロロホルム300 g に溶解し、これに水酸化マグネシウム（協和化学工業社製、キスマ5）150 g を添加し、ディスパーザーで十分攪拌した。これを十分乾燥させることで水酸化マグネシウムの表面処理物を得た。この表面処理された水酸化マグネシウム150 g、低密度ポリエチレン（住友化学工業社製、スミカセンF 2 0 8 - 1）100 g、滑剤としてステアリン酸（花王社製、ルナック S - 4 0）0.1 g を、120℃のロール混練機で30分間熔融混練し、水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物を得た。

#### 比較例 1 4 - 1

表面改質剤③の代わりに、ステアリン酸（花王社製、ルナック S - 4 0）3.0 g を用いた以外は実施例 1 4 と同様にして、水酸化マグネシウムの表面処理物を得た。この表面処理された水酸化マグネシウム150 g、低密度ポリエチレン（住友化学工業社製、スミカセンF 2 0 8 - 1）100 g を、120℃のロール混練機で30分間熔融混練し、水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物を得た。

#### 比較例 1 4 - 2

表面処理された水酸化マグネシウムとして、キスマ5 B（協和化学工業社製）を150 g 用いた以外は比較例 1 4 - 1 と同様にして、水酸化マグネシウム含有ポリエチレン組成物を得た。

#### 実施例 1 5

水酸化マグネシウムの代わりに水酸化アルミニウム（昭和電工社製、ハイジライトH-42M）150gを用いた以外は、実施例14と同様にして、水酸化アルミニウム含有ポリエチレン組成物を得た。

#### 比較例15

水酸化マグネシウムの代わりに水酸化アルミニウム（昭和電工社製、ハイジライトH-42M）150gを用いた以外は、比較例14-1と同様にして、水酸化アルミニウム含有ポリエチレン組成物を得た。

#### 試験例12

難燃性の評価として、JIS K7201記載の酸素指数法に従った。引張破壊強さはJIS K7113に従った。Izod衝撃値はJIS K7110に従った。

表12

		実施例		比較例		
		14	15	14-1	14-2	15
組成	LDPE	100	100	100	100	100
	Mg(OH) <sub>2</sub>	150		150	150	
	Al(OH) <sub>3</sub>		150			150
	表面改質剤③	3.0	3.0			
	ステアリン酸	0.1	0.1	3.0	3.0	3.0
評価	酸素指数	38	39	33	32	34
	引張破壊強さ(MPa)	13.1	11.2	10.8	11.3	9.3
	Izod衝撃値(kgf・cm/cm)	7.2	6.3	6.1	6.2	5.8

実施例14及び15の樹脂組成物は、それぞれ比較例14-1、14-2及び15の組成物に比べて難燃剤含有量は同じであるにもかかわらず酸素指数が上昇しており、難燃性の向上を示している。これは、本発明の表面改質剤が脂肪酸よ

りも樹脂中での無機難燃剤の分散性に優れ、その表面積が増加していることを示す。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例3で得たベンガラ－流動パラフィン組成物中のベンガラ微粒子の分散状態を示す偏光顕微鏡写真である。

図2は、比較例3－1で得たベンガラ－流動パラフィン組成物中のベンガラ微粒子の分散状態を示す偏光顕微鏡写真である。

図3は、比較例3－2で得たベンガラ－流動パラフィン組成物中のベンガラ微粒子の分散状態を示す偏光顕微鏡写真である。

図4は、実施例5で得たポリスチレン組成物の破断面の偏光顕微鏡写真である。

図5は、比較例5で得たポリスチレン組成物の破断面の偏光顕微鏡写真である。

図6は、実施例5で得たポリスチレン組成物中のシリカ凝集粒の粒径分布を示す図である。

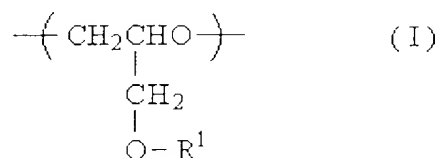
図7は、比較例5で得たポリスチレン組成物中のシリカ凝集粒の粒径分布を示す図である。

図8は、実施例5で得たポリスチレン組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

図9は、比較例5で得たポリスチレン組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

## 請求の範囲

- 1、 一般式（I）で表される重合単位を有するポリエーテルからなる無機固体の表面改質剤。



〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子を示すか、置換基を有していてもよい、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～50のフルオロアリール基を示すか、珪素原子数1～50のシロキシシリルプロピル基を示すか、又は $-(\text{AO})_m-\text{R}^2$ で表される基を示す。

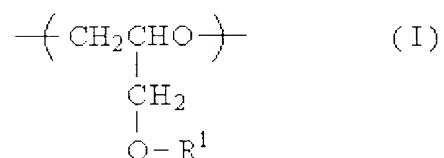
ここで $\text{R}^2$ は置換基を有していてもよい、炭素数1～42の炭化水素基、炭素数1～42のフルオロアルキル基もしくは炭素数6～42のフルオロアリール基を示すか、又は珪素原子数1～40のシロキシシリルプロピル基を示し、Aは炭素数2～3のアルキレン基、mは1～100の数を示し、m個のAは同一でも異なってもよい。〕

- 2、 請求項1記載の表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体。
- 3、 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有する合成樹脂組成物。
- 4、 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有するゴム組成物。
- 5、 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有するワックス組成物。
- 6、 請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有する液体組成物。

- 7、請求項1記載の表面改質剤と、無機固体とを含有する難燃性樹脂組成物。
- 8、請求項1に定義したポリエーテルにより無機固体を処理し、それを媒体に分散する方法。
- 9、請求項1に定義したポリエーテルで無機固体の表面処理して表面を改質する方法。
- 10、媒体が合成樹脂、ゴム、ワックス、難燃性樹脂組成物または液体である請求項7に記載した方法。
- 11、請求項1に定義したポリエーテルと無機固体を媒体に分散することに用いる用途。
- 12、請求項1に定義したポリエーテルを無機固体の表面を改質することに用いる用途。
- 13、媒体が合成樹脂、ゴム、ワックスまたは液体である請求項11に記載した用途。

## 要約書

本発明は、少量で効率よく、無機固体と媒質との親和性を大幅に向上させ、多量に無機固体を配合しても悪影響がない組成物が得られる、無機固体の表面改質剤を提供する。即ち、本発明は、一般式（I）で表される重合単位を有するポリエーテルからなる無機固体の表面改質剤、及びこの表面改質剤で表面の少なくとも一部を被覆された無機固体、並びにこの表面改質剤と無機固体とを含有する組成物を提供する。



〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子、 $\text{C}_{1-30}$ の炭化水素基あるいはフルオロアルキル基、 $\text{C}_{6-30}$ のフルオロアリール基、 $\text{Si}_{1-30}$ のシロキシシリルプロピル基等を示す。〕

図 1

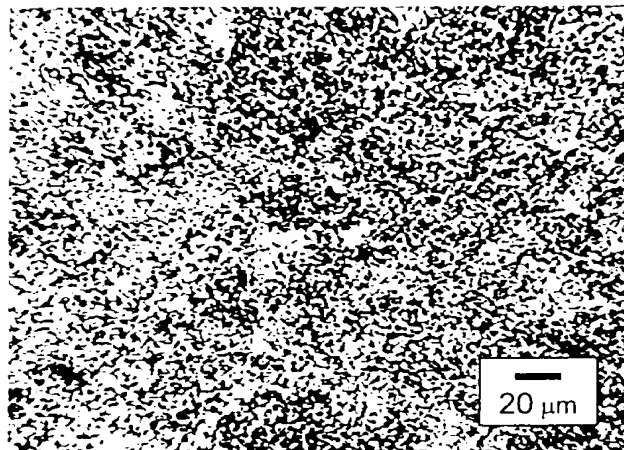


図 2

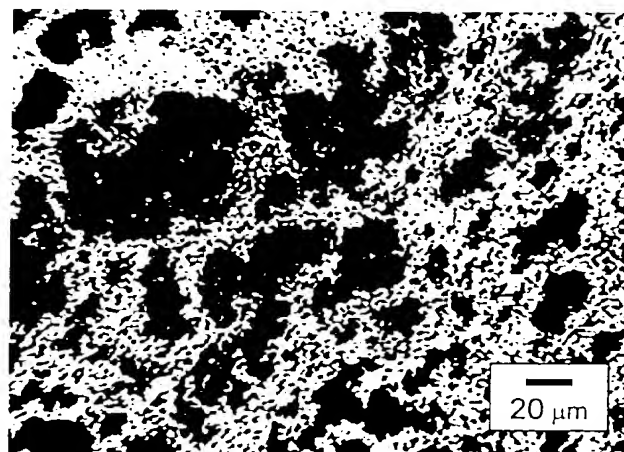


図 3

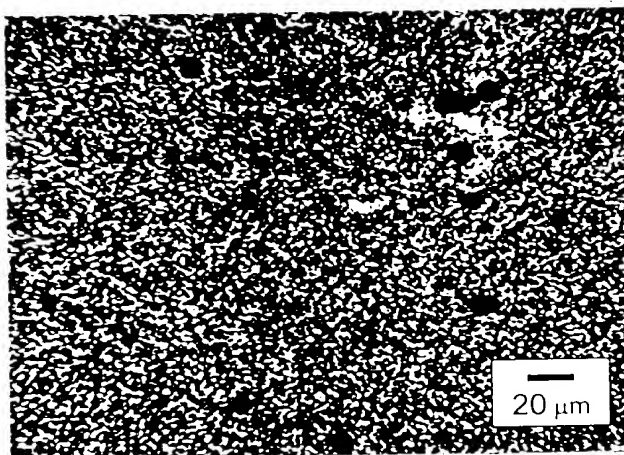


図 4



図 5

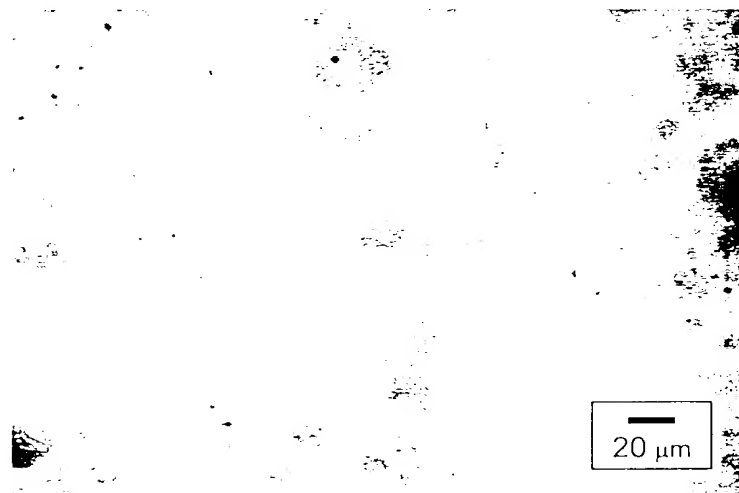


図 6

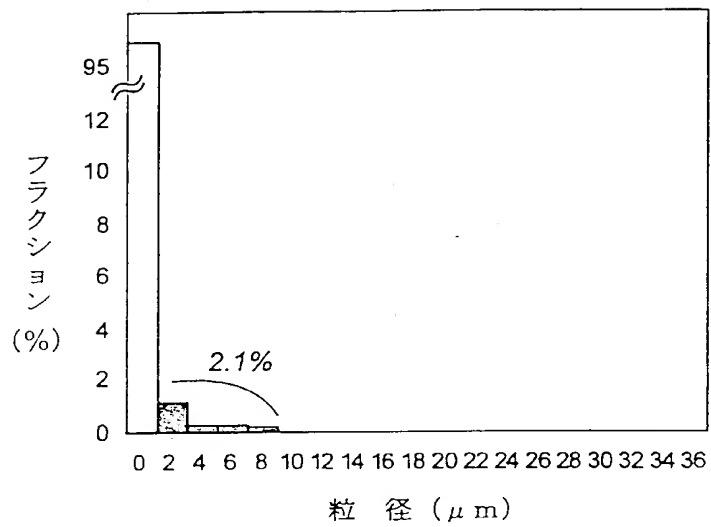


図 7

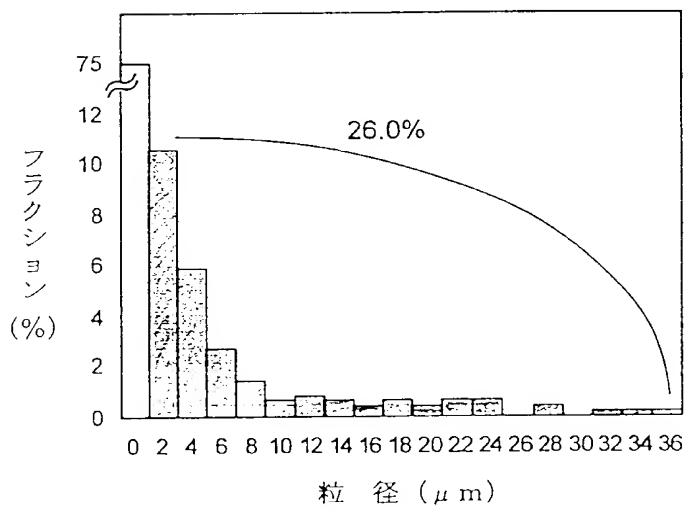


図 8

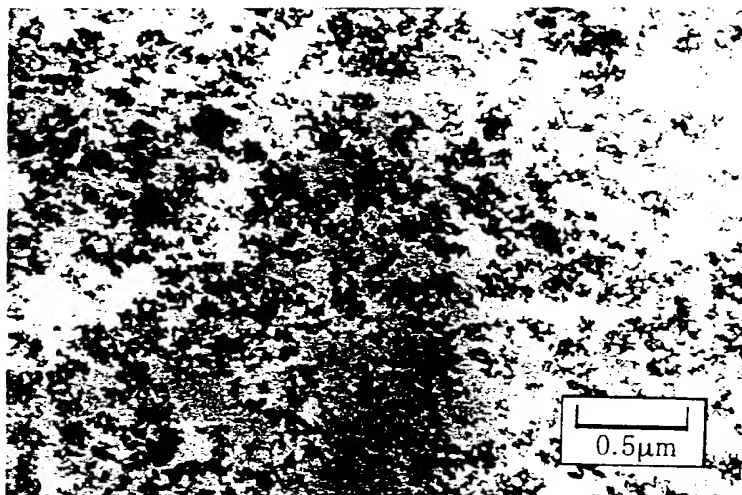
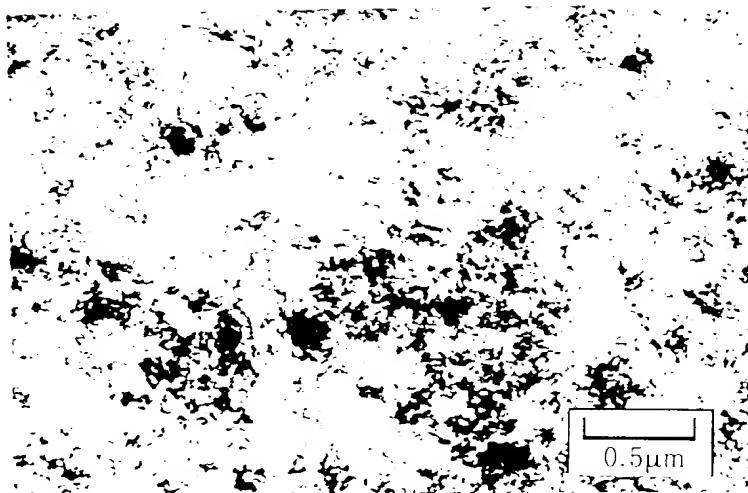


図 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03643

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08K9/04, C08L101/00, C08G65/04, C08G65/329,  
C08L21/00, C08L91/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16, C08G65/04,  
C08G65/329

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 382931, A (HUELS AG), 22 August, 1990 (22.08.90), Claims & JP, 02-235926, A Claims & US, 5180856, A	1-13
A	JP, 2-196825, A (E.I. Du Pont de Nemours and Company), 03 August, 1990 (03.08.90), Claims & EP, 062324, A & US, 4360645, A & US, 4384128, A	1-13
A	JP, 9-52978, A (Daito Kasei Kogyo K.K.), 25 February, 1997 (25.02.97), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 9-25440, A (Nippon Silica Ind. Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 June, 2000 (30.06.00)

Date of mailing of the international search report  
11 July, 2000 (11.07.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/03643

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08K9/04, C08L101/00, C08G65/04, C08G65/329,  
C08L21/00, C08L91/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16, C08G65/04,  
C08G65/329

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 382931, A (HUELS AG) 22. 8月. 1990 (22. 08. 90), 特許請求の範囲 & JP, 02-235926, A, 特許請求の範囲 & US, 5180856, A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 06. 00

国際調査報告の発送日

11. 07. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

印

4J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-196825, A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモア ス・アンド・カンパニー) 3. 8月. 1990 (03. 08. 9 0), 特許請求の範囲 & EP, 062324, A & US, 4360645, A & US, 4384128, A	1-13
A	JP, 9-52978, A (大東化成工業株式会社) 25. 2月. 1997 (25. 02. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 9-25440, A (日本シリカ工業株式会社) 28. 1 月. 1997 (28. 01. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13